

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年10月28日

出願番号
Application Number:

特願2002-312353

[ST.10/C]:

[JP 2002-312353]

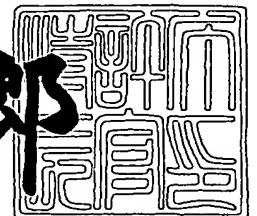
出願人
Applicant(s):

日立マクセル株式会社

2003年 6月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045900

【書類名】 特許願

【整理番号】 2902-384

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 6/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 伊東 範幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 牛島 三十七郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 岩本 真一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 伊津 哲夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代表者】 赤井 紀男

【代理人】

【識別番号】 100080193

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 康昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9400011

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方を活物質として含有する正極合剤を用いたアルカリ電池であって、電池組み立て後の正極合剤が水酸化カリウムを含むアルカリ電解液を含有し、前記正極合剤が含有する水分量が、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4～10 wt %であることを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】 電池組み立て前の正極合剤の密度が 3.2～3.35 g/cm³であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ電池。

【請求項 3】 電池組み立て前の正極合剤が含有するアルカリ電解液について、その水酸化カリウム濃度が 40 wt %以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアルカリ電池。

【請求項 4】 電池系内の水分量の合計が、正極活物質 1 g 当たり 0.23～0.275 g であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のアルカリ電池。

【請求項 5】 電池組み立て後の正極合剤が含有するアルカリ電解液について、そのカリウム量と水分量とから求まる水酸化カリウム濃度が 35～39.5 wt %であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のアルカリ電池。

【請求項 6】 アルカリ電解液が亜鉛化合物を含有していることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のアルカリ電池。

【請求項 7】 亜鉛合金粉末を負極活物質として用い、かつ 200 メッシュのふるい目を通過する亜鉛合金粉末の割合が 4～40 wt %であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のアルカリ電池。

【請求項 8】 亜鉛合金粉末がインジウム、ビスマスおよびアルミニウムを含有することを特徴とする請求項 7 に記載のアルカリ電池。

【請求項 9】 インジウム、ビスマスおよびアルミニウムの含有量が、それぞれ 0.03～0.07 wt %、0.007～0.025 wt % および 0.001～0.004 wt % であることを特徴とする請求項 8 に記載のアルカリ電池。

【請求項 1 0】 二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方と水酸化カリウムを溶解したアルカリ電解液とを含有する正極合剤を用いてアルカリ電池を組み立てるアルカリ電池の製造方法であって、電池組み立てに使用する正極合剤中に含有させる水酸化カリウムの量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 2. 4 ~ 4 w t % とし、電池組み立て後の正極合剤が含有する水分量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8. 4 ~ 1 0 w t % とすることを特徴とするアルカリ電池の製造方法。

【請求項 1 1】 二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方と水酸化カリウムを溶解したアルカリ電解液とを含有する正極合剤を用いてアルカリ電池を組み立てるアルカリ電池の製造方法であって、電池組み立てに使用する正極合剤中に含有させる水分の量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 3. 0 ~ 4. 2 w t % とし、電池組み立て後の正極合剤が含有する水分量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8. 4 ~ 1 0 w t % とすることを特徴とするアルカリ電池の製造方法。

【請求項 1 2】 電池組み立て前の正極合剤が含有するアルカリ電解液について、その水酸化カリウム濃度が 4 0 w t % 以上であることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載のアルカリ電池の製造方法。

【請求項 1 3】 電池組み立て後の正極合剤が含有するアルカリ電解液について、そのカリウム量と水分量とから求まる水酸化カリウム濃度が 3 5 ~ 3 9. 5 w t % であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のアルカリ電池の製造方法。

【請求項 1 4】 電池系内の水分量の合計を、正極活物質 1 g 当たり 0. 2 3 ~ 0. 2 7 5 g としたことを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれかに記載のアルカリ電池の製造方法。

【請求項 1 5】 3 5 ~ 7 0 ℃ の温度下で正極合剤を形成することを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれかに記載のアルカリ電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ電池およびその製造方法に関し、さらに負荷特性に優れたアルカリ電池とその製造方法に関する。

【0002】

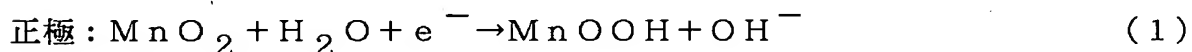
【従来の技術】

亜鉛を負極活物質とするアルカリ電池は、各種電子機器の電源として用いられ、その用途に応じて種々の特性が要求されている。特に、近年普及が著しいデジタルカメラにおいては、撮影可能枚数をできるだけ多くするためには、電池の高容量化と大電流放電特性などの負荷特性のさらなる向上が必要であり、その要求を満たすことのできる電池設計が検討されている。

【0003】

電池の高容量化のためには、活物質の充填量の増加が必要であるが、活物質が放電に有効に利用されなければ容量増に結びつかないため、単に、活物質の充填量を多くするのみでは目的を達することはできない。放電容量は活物質の利用率との兼ね合いで決定されるものであるから、放電反応がスムーズに進行するように正極、負極および電解液の設計がなされることが必要である。二酸化マンガン を正極活物質とするアルカリ電池の正極の放電反応は、以下の式(1)に従い進行する。

【0004】



【0005】

上記式より明らかなように、正極では放電時に水が消費されるため、放電反応の面からは、電池内で正極側にできるだけ多くの水分が存在することが望ましく、同様のことがオキシ水酸化ニッケルを正極活物質とした場合にも当てはまる。

【0006】

ところで、実際のアルカリ電池では、正極活物質と導電剤およびアルカリ電解液とを混合して正極合剤が形成されており、さらに、筒状セパレータの内部に注入されるアルカリ電解液を正極合剤が吸収するため、電池の組み立て後一定時間経つと、正極合剤中にはある程度の水分が含有されることになる(特許文献1参照)。また、この正極合剤形成時に添加する電解液の水酸化カリウム濃度は40

～50wt%が望ましく、セパレータの内部へ注入する電解液の水酸化カリウム濃度は35～45wt%が望ましいとされている（特許文献1参照）。

【0007】

また、上記正極合剤中の水分量に関しては、正極合剤中の含有水分率を3.5%～5.0%とし、電池形成後の正極合剤中に含有させる水酸化カリウム電解液重量を、正極合剤中の固形分重量100に対して10.6～15.9とすることも提案されている（特許文献2参照）。さらに、安全性および放電特性の観点から、電池全体の水分添加量を、二酸化マンガンの理論放電容量1AH当たり0.947～1.146gとする提案もある（特許文献3参照）。これは、活物質1gあたりに換算すると0.292～0.353gの水分が添加されることとなり、二酸化マンガン1gの放電反応に必要とする水分量（0.207g）と比べてかなり多い値である。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-15748号公報（段落番号0002、段落番号0007）

【特許文献2】

特開2000-306575号公報（段落番号0006-0007）

【特許文献3】

特開2001-68121号公報（段落番号0006-0008）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記正極合剤中の電解液量の範囲では、その水分量としてはまだ不足しており、重負荷において良好な特性を得ることができない。一方、電池の組み立て時に、必要とされる水分を正極合剤にあらかじめ含有させてしまうと、活物質の充填密度が低下し容量低下が避けられなくなる。さらに、合剤成形時に合剤内から水分が出てきたり、成形強度が低下して合剤がうまく成形できなくなるなど製造上の問題も生じるため、正極合剤の形成に際して、合剤中に含有させる水分量はできるだけ少ない方が望ましい。

【 0 0 1 0 】

すなわち、電池の組み立てに使用する正極合剤中の水分量はできるだけ少なくする一方で、電池組み立て後には、正極合剤中に多くの水分を含有させるという相反する要求を満足させることが必要となる。

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、正極合剤中の含有水分率の調整や電池全体の水分添加量の調整のみでは、これらの要求を満足させることはできず、電池組み立て後に、必要とされる量の水分が、セパレータあるいは負極の側から正極合剤中に移動するのを可能とする何らかの工夫を行うことが必要であることに気づいた。また、電池内で水分を適正に配分させることにより、電池全体の水分添加量を低減できるとともに、余分な水分が存在しないことにより、高温での貯蔵劣化が少なくなることにも気づいた。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、電池組み立て後の正極合剤中に、反応に必要な十分な量の水分を含有させることにより、負荷特性や短絡時の安全性および高温貯蔵性に優れたアルカリ電池を提供するものであり、また、そのようなアルカリ電池の製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方を活物質として含有する正極合剤を用いたアルカリ電池であって、電池組み立て後の正極合剤が水酸化カリウムを含むアルカリ電解液を含有し、前記正極合剤が含有する水分量が、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4 ～ 10 wt %であることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

また本発明は、上記アルカリ電池の製造方法として、二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方と水酸化カリウムを溶解したアルカリ電解液とを含有する正極合剤を用いてアルカリ電池を組み立てるアルカリ電池の製造方法であって、電池組み立てに使用する正極合剤中に含有させる水酸化カリウム

の量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 2.4～4 wt %とし、電池組み立て後の正極合剤が含有する水分量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4～10 wt %とすることを特徴とするアルカリ電池の製造方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明は、上記アルカリ電池の製造方法として、二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルの少なくとも一方と水酸化カリウムを溶解したアルカリ電解液とを含有する正極合剤を用いてアルカリ電池を組み立てるアルカリ電池の製造方法であって、電池組み立てに使用する正極合剤中に含有させる水分の量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 3.0～4.2 wt %とし、電池組み立て後の正極合剤が含有する水分量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4～10 wt %とすることを特徴とするアルカリ電池の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

上記製造方法を用いてアルカリ電池の組み立てを行うことにより、電池組み立て後の正極合剤中に放電反応に必要とされる充分な量の水分を含有させることが可能となり、電池内での水分の配分が適正化されるため、電池全体の水分含有量が少なくても負荷特性や短絡時の安全性に優れ、高温での貯蔵劣化の少ないアルカリ電池を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のアルカリ電池の作製について述べる。本発明のアルカリ電池は、電池の組み立て後に、正極合剤の含有する水分量が、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4～10 wt %となることを特徴とする。そのため、セパレータあるいは負極側から比較的多くの水分が正極内に移動することが求められる。この水分の移動を生じさせるためには、そのための駆動力となるものが必要となるが、この駆動力を生み出す方法として、例えば、あらかじめ正極合剤内に含有させる電解液と、組み立て時に注液する電解液あるいは負極に含有させる電解液のアルカリ濃度の間に大きな差を設け、組み立て後に、前記濃度差によりセパ

レータあるいは負極側の水分を正極合剤内に移動させる方法が例示される。

【 0 0 1 8 】

正極は、二酸化マンガンをおよびニッケル酸化物の少なくとも一方と導電剤と水酸化カリウムを含むアルカリ電解液とを混合することにより合剤化し、これを成形して成形体とすることにより得られる。合剤化の際に添加するアルカリ電解液の水酸化カリウム濃度を 5 0 w t % より高くすることにより、前記駆動力が大きくなり、正極合剤内に多量の水分を取り込むことが可能となる。また、合剤の結着力が向上し均質な混合体が形成されるため、活物質を高密度で充填することも可能となる。このとき、正極合剤の密度は 3 . 2 ~ 3 . 3 5 g / c m 3 とするのがよく、必要な活物質充填量を確保しながら、多くの水分を含有させることができる。

【 0 0 1 9 】

なお、活物質である二酸化マンガンをおよびニッケル酸化物は、通常、吸着などにより多少の水分を含有しているため、合剤中に含有されるアルカリ電解液の水酸化カリウム濃度は、最初に添加するアルカリ電解液の水酸化カリウム濃度よりも低くなる。このため、水分量を考える場合は上記活物質に由来する水分も考慮した方がよく、最終的に合剤中に含有される電解液の水酸化カリウム濃度が 4 0 w t % 以上となるよう、合剤に添加するアルカリ電解液の濃度を調整することが望ましい。

【 0 0 2 0 】

また、アルカリ電解液の添加量についても、合剤が含有する電解液を含めた合剤全体の重量に対して、水酸化カリウムの重量では 2 . 4 ~ 4 w t % の範囲とするのが望ましく、水分量では 3 . 0 ~ 4 . 2 w t % とするのが望ましい。これにより、適切な駆動力が得られ、電池組み立て後の水分量を適正な範囲に調整しやすくなる。

【 0 0 2 1 】

上記正極合剤の作製においては、電解液の水酸化カリウム濃度を 5 0 w t % より高くする場合、室温での水酸化カリウムの飽和溶解度を超過してしまうため、飽和量を超過した水酸化カリウムの析出による合剤の不均質化が予想される。そこで

、加温雰囲気下で合剤構成物を混合することにより水酸化カリウムの飽和量が高くし、電解液が飽和濃度に達しないような条件下で正極合剤を作製することが望ましい。温度条件としては、35℃以上で行うことが望ましく、水分の蒸発により電解液組成が変化するのを防ぐため、70℃以下の温度で行うことが望ましい。

【 0 0 2 2 】

上記以外に、目的に応じて、導電剤やバインダなどを正極合剤に含有させることもできる。導電剤としては、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、繊維状炭素などの炭素材料を主として用いることができるが、中でも黒鉛が好ましく用いられる。導電剤の添加量は、正極活物質100に対する重量比で3以上とすることが望ましい。正極合剤中に十分な水分を含有させるとともに、正極の導電性を向上させることにより、活物質の反応性が高まり、負荷特性の一層の向上が期待できる。一方、活物質充填量の低下は好ましくないため、導電剤の割合は8.5以下にすることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

また、バインダとしては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンなどを用いることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明では、正極の反応性が高められることにより、以下に述べる別の効果を得ることも期待できる。誤って電池を短絡させるなどの異常が生じた場合、過大な短絡電流が流れ続けるため、それに伴う発熱により電池の温度が急激に上昇して、漏液や電池の破裂などの問題が生じやすくなる。一方、本発明の電池では、従来電池よりも正極での放電反応が急速に進行するため、これに対応して負極での放電反応も急速に進行し、短絡発生後、すぐに放電生成物が負極表面に多量に析出して放電反応を抑制することになる。その結果、短時間のうちに短絡電流が大幅に減少し、電池の温度上昇が抑制されるため、上記問題発生を防ぐことができる。

【 0 0 2 5 】

なお、上述した正極への水分の移動を生じさせる駆動力は、上記正極の構成だけで定まるものではなく、負極など他の構成部材との関係、特に、外装体の中に別途注入される電解液や負極合剤に含有される電解液の水酸化カリウム濃度と密接に関係するため、それら構成も最適化されることが望まれる。すなわち、注入電解液または負極合剤に含有される電解液のいずれか一方、より望ましくはそのどちらもが、アルカリ濃度の低い電解液であれば、前記駆動力が大きくなり、より好ましい結果が得られる。

【 0 0 2 6 】

以下では、まず、負極の構成について説明する。負極は、通常、活物質である亜鉛または亜鉛合金粉末とゲル化剤と水酸化カリウムを溶解したアルカリ電解液とを混合したゲル状の合剤として形成される。このとき、負極の電解液の水酸化カリウム濃度は 3 8 w t % 以下とすることが望ましい。電解液のアルカリ濃度が低いほど、水分含率が高くなり、電池全体として必要となる水分量を調整しやすくなるからである。さらに、電解液のイオン伝導度を向上させて負極の反応性を高め、負荷特性の向上や、前述した短絡時の発熱抑制効果を得やすくするためには、水酸化カリウム濃度を 3 5 w t % 以下、より望ましくは 3 3 . 5 w t % 以下とするのがよい。一方、水酸化カリウム濃度が高いほど、電池を高温で貯蔵したときの特性劣化が少なくなるため、水酸化カリウム濃度を 2 8 w t % 以上、より望ましくは 3 0 w t % 以上とするのがよい。

【 0 0 2 7 】

また、大電流でのパルス放電のような重負荷に対応するためには、活物質の粒子径を小さくして反応面積を増加させることが望まれる。例えば、2 0 0 メッシュのふるい目を通過する活物質粉末の割合を 4 w t % 以上とするのがよく、1 5 w t % 以上とすることにより、負荷特性の向上が顕著となる。一方、均質で流動性の良好な負極合剤を形成するためには、上記微小粒子の割合を 4 0 w t % 以下にすることが望ましい。このように、微小粒子を一定の割合で含む場合は、高温での貯蔵時に、活物質と電解液との反応によるガス発生や、放電容量の低下などの問題が生じやすくなる。これを防ぐためには、亜鉛にインジウム、ビスマスおよびアルミニウムなどの元素を含有させるのがよい。これら元素の含有量として

は、インジウム、ビスマスおよびアルミニウムが、それぞれ0.03～0.07 wt %、0.007～0.025 wt %および0.001～0.004 wt %であるのが望ましい。また、粒子径が小さいほど前記短絡時の発熱の問題が深刻となるが、本発明では、上記のような微小粒子を用いた場合でも、発熱抑制効果が十分に発揮される。

【0028】

上記以外の構成要素として、負極合剤に酸化インジウムなどのインジウム化合物、酸化ビスマスなどのビスマス化合物を少量含有させることもできる。これらの化合物を含有させた場合、亜鉛合金粉末と電解液との反応によるガス発生をより効果的に防ぐことができるが、負荷特性を低下させるおそれがあるので、必要に応じて含有量が決定される。

【0029】

本発明のアルカリ電池は、上記正極合剤および負極合剤をセパレータと共に外装体内部に封入することにより作製される。ただし、上記正極合剤および負極合剤に含有されるアルカリ電解液のみでは液量が不足するため、通常は、さらに別の電解液を注入してセパレータや正極に吸収させる工程が必要となる。このとき注入されるアルカリ電解液は、水分の含有率を高めて正極への水分の供給を多くするために、水酸化カリウム濃度を35 wt %以下とすることが望ましい。さらに、負荷特性の向上や短絡時の発熱抑制の点からは、33.5 wt %以下とするのが望ましいが、一方で、水酸化カリウム濃度が高いほど、電池を高温で貯蔵したときの特性劣化が少なくなるため、水酸化カリウム濃度を28 wt %以上、より望ましくは30 wt %以上とするのがよい。

【0030】

また、高温貯蔵時の特性劣化防止の効果を高めるために、正極合剤形成に用いる電解液、負極合剤中形成に用いる電解液および別途注入される電解液のうちの少なくとも1つに、亜鉛化合物を含有させておくことが望ましい。亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛、チタン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛などの可溶性化合物を用いることができ、特に、酸化亜鉛が好適に用いられる。

【0031】

電池の組み立て後には、注入された電解液あるいは負極合剤中の電解液から正極側への水分の移動が生じ、正極合剤に吸収されて合剤中の水分量が増加していく。この水分量の変化は、電池の保管温度などの条件に依存するため一概には言えないが、電池の組み立て後およそ1～3ヶ月程度で終了し、その後は、合剤中の水分量は一定値で維持されていくものと思われる。この状態で、正極合剤に含まれる水分量が、電解液を含めた正極合剤全体の重量に対して、8.4～10 wt %となるよう、前記正極、負極および注入に用いる各電解液の組成および添加量を調整すればよい。上記水分量が8.4 wt %より少ない場合は、負荷特性、短絡時の発熱、高温貯蔵特性のいずれかにおいて問題が生じる。また、10 wt %より多い場合は、正極合剤が含有する電解液量が過剰であることを意味し、合剤の膨潤による導電性低下や、セパレータ側の電解液量不足が生じて、やはり特性上の問題が生じる。

【0032】

また、電池組み立て後の正極合剤に含まれる電解液の水分量や水酸化カリウム濃度は、電池を分解して正極合剤を分析することにより求められる。例えば、水分量は、真空中や不活性ガス雰囲気中など炭酸ガスの影響を排除した雰囲気中で正極合剤を乾燥させたときの重量変化から求めることができ、水酸化カリウム濃度は、合剤中のカリウム量の測定値から、それがすべて水酸化カリウムに由来するとして水酸化カリウム量を求め、 $(\text{水酸化カリウム量}) / (\text{水酸化カリウム量} + \text{水分量})$ として求めることができる。なお、水酸化カリウムの濃度としては、35～39.5 wt %であるのが望ましいが、このときの正極合剤中の電解液組成と、負極合剤中の電解液組成とは、必ずしも一致するものではなく、正極合剤中のアルカリ濃度の方が高い状態でも前記正極への水分移動が終了し、その状態がそのまま維持される場合もある。

【0033】

本発明では、上述したように、正極合剤に十分な量の水分を含有させ、電池内での水分の配分が適正化されるため、電池系内の水分量の合計を従来よりも低減することが可能となり、正極活物質1 g当たり0.23～0.275 gとすることができる。このため、電池系内に余分な水分が存在しなくなって、電池を高温

で貯蔵した際の特性劣化が低減されるが、一方で、反応に必要な水分は確保されるので、優れた動作特性を示す電池を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

また、本発明では、電池の形状などは特に限定されるものではない。一例として、円筒形の金属製外装缶を用いる場合を示すと、リング状に成形された正極合剤を外装缶内部に配置し、その内側にコップ状のセパレータを配置し、さらにアルカリ電解液をセパレータの内側に注入してから負極合剤を充填し、これら構成要素を外装缶内部に封入することにより電池が組み立てられる。図 2 に示されるように、円筒形のアルカリ電池においては、外装缶 1 の開口端部 1 a を内方に折り曲げて封口を行った際に、負極端子板 2 0 7 の変形を防ぎ、かつ封口体 6 を内側から支える指示手段として金属ワッシャ 9 (円板状の金属板) を用いることが一般に行われているが、これでは封口部分 1 0 の占める体積が大きくなってしまいうという問題がある。

【 0 0 3 5 】

一方、金属ワッシャをなくし、封口体 6 を内側から支える指示手段として負極端子板 7 を利用した図 1 の電池では、封口部分 1 0 の占める体積を減少させることができるので、正極 2 および負極 4 の合剤の充填量をより高めることができる反面、電池の高容量化に伴い、短絡時の発熱は一層大きくなる。しかし、このような高容量設計の電池においても、本発明を用いることにより、電池の異常発熱挙動を防ぐことができるので、電池の実用性を高めることができる。

【 0 0 3 6 】

以下において本発明の実施例を説明するが、もちろん本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

水分を 1. 6 w t % 含有する電解二酸化マンガ、黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン粉末および正極合剤形成用のアルカリ電解液 (酸化亜鉛を 2. 9 w t % 含有した 5 6 w t % 水酸化カリウム水溶液) を 8 7. 6 : 6. 7 : 0. 2 : 5. 5 の重量比で、5 0 ℃ の温度下で混合し、密度が 3. 2 1 g / c m 3 の正極合剤を作製した。なお、この合剤中、二酸化マンガンの重量 1 0 0 に対する黒鉛の重

量割合は7.6であった。

【0037】

上記正極合剤が含有する電解液の水酸化カリウム濃度は、二酸化マンガンの含有水分を考慮すると44.6wt%となり、水酸化カリウム量および水分量は、電解液を含めた上記正極合剤の重量に対して、それぞれ3.1wt%および3.7wt%となった。

【0038】

次に、インジウム、ビスマスおよびアルミニウムをそれぞれ0.05wt%、0.05wt%および0.005wt%の割合で含有する亜鉛合金粉末、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸および負極合剤形成用のアルカリ電解液（酸化亜鉛を2.2wt%含有した32wt%水酸化カリウム水溶液）を39:0.2:0.2:18の重量比で混合し、ゲル状の負極合剤を作製した。なお、上記亜鉛合金粉末は、平均粒径が $122\mu\text{m}$ で、80メッシュのふるい目を全て通過し、かつ200メッシュのふるい目を通過しない亜鉛合金粉末であって、その見掛け密度は $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0039】

さらに、外装体として、封口部分10の厚みが0.25mmで、胴部分20の厚みが0.16mmに加工され、また、電池を落下させたときに正極端子1bのへこみを防ぐために、正極端子部分の缶厚を胴部分20より多少厚くしたキルド鋼板製の単三形アルカリ乾電池用外装缶1を用い、以下のようにしてアルカリ電池を作製した。

【0040】

上記正極合剤約11gを上記外装缶1に挿入して中空円筒状に加圧成形し、内径9.1mm、外径13.7mm、高さ13.9mmの3個の正極合剤成形体とした。次に、外装缶1の開口端から高さ方向において3.5mmの位置にグルーブを施し、外装缶1と封口体6との密着性を向上させるために、このグルーブ位置まで外装缶1の内側にピッチを塗布した。

【0041】

次に、厚みが $100\mu\text{m}$ で目付が $30\text{g}/\text{m}^2$ のアセタール化ビニロンとテン

セルからなる不織布を三重に重ねて筒状に巻き、底部になる部分を折り曲げてこの部分を熱融着し、一端が閉じられたコップ状のセパレータ 3 とした。このセパレータ 3 を、外装缶内に挿入された正極 1 の内側に装填し、注入用のアルカリ電解液（酸化亜鉛を 2. 2 w t % 含有した 3 2 w t % 水酸化カリウム水溶液） 1. 3 5 g をセパレータの内側に注入し、さらに、上記負極合剤 5. 7 4 g をセパレータ 3 の内側に充填して負極 4 とした。このとき、電池系内の水分量の合計は、正極活物質 1 g 当たり 0. 2 6 1 g であった。

【 0 0 4 2 】

上記発電要素の充填の後、表面がスズメッキされた真鍮製であり、ナイロン 6 - 6 製の封口体 6 と組み合わされた負極集電棒 5 を上記負極中央部に差し込み、外装缶 1 の開口端部 1 a の外側からスピニング方式によりかしめることにより、図 1 に示す単 3 形アルカリ電池を作製した。ここで、上記負極集電棒 5 は、打ち抜き・プレス加工により形成された厚さ 0. 4 m m のニッケルメッキ鋼板製の負極端子板 7 にあらかじめ溶接により取り付けられたものを用いた。また、外装缶 1 の開口端と負極端子板 7 との間には、短絡防止のために絶縁板 8 を装着した。

【 0 0 4 3 】

以上のようにして作製した実施例 1 の電池について、電池の組み立てから 1 ヶ月後、3 ヶ月後、6 ヶ月後の電池をそれぞれ 5 個ずつ分解し、正極合剤が含有するカリウム量および水分量を以下の方法により求めた。分解後の電池を、正極および外装缶と、負極およびセパレータとに分け、正極および外装缶についてその重量を測定し、これを真空中 1 1 0 ° C で 1 2 時間乾燥させ、乾燥前の重量と乾燥後の重量との差から、正極合剤が含有している水分量を求めた。次いで、乾燥後の正極合剤を取り出し、二酸化マンガンに酸で溶解し、残渣を取り除いた溶液について、原子吸光分析によりカリウムの重量を求めた。これにより求まるカリウム量から、カリウムの原子量：3 9. 1、水酸化カリウムの分子量：5 6. 1 として、水酸化カリウム量 = カリウム量 \times (5 6. 1 / 3 9. 1) の換算により水酸化カリウム量を求め、さらに、水酸化カリウム濃度 = 水酸化カリウム量 / (水酸化カリウム量 + 水分量) の式により、電池組み立て後の正極合剤が含有するアルカリ電解液について、水酸化カリウムの濃度を求めた。

【 0 0 4 4 】

上記水分量および水酸化カリウム濃度について、各電池の平均値を表 1 に示した。電池の組み立てから 1 ヶ月後には、必要とされる水分が正極合剤内に取り込まれており、組み立てから 3 ヶ月後以降は水分量の変化がなくなり、この状態が維持されることがわかる。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

電池組み立てからの 期間	水分量 (w t %)	水酸化カリウム濃度 (w t %)
1 ヶ月	8 . 6	3 7 . 8
3 ヶ月	8 . 9	3 8 . 0
6 ヶ月	8 . 9	3 8 . 0

【 0 0 4 6 】

(実施例 2)

負極合剤形成用のアルカリ電解液および注入用のアルカリ電解液として、酸化亜鉛を 2 . 0 w t % 含有した 3 0 w t % 水酸化カリウム水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、単 3 形アルカリ電池を作製した。このとき、電池系内の水分量の合計は、正極活物質 1 g 当たり 0 . 2 6 8 g であった。

【 0 0 4 7 】

(実施例 3)

負極の亜鉛合金粉末としてインジウム、ビスマスおよびアルミニウムをそれぞれ 0 . 0 5 w t %、0 . 0 1 5 w t % および 0 . 0 0 3 w t % の割合で含有し、平均粒径が 2 0 0 μ m で、3 5 メッシュのふるい目を全て通過し、かつ 2 0 0 メッシュのふるい目を通過するものの割合が 6 w t % であって、見掛け密度が 2 . 9 g / c m ³ である亜鉛合金粉末を用いた以外は実施例 1 と同様にして、単 3 形アルカリ電池を作製した。

【 0 0 4 8 】

(実施例 4)

負極の亜鉛合金粉末として、平均粒径が $135\mu\text{m}$ で、35メッシュのふるい目を全て通過し、かつ200メッシュのふるい目を通過するものの割合が20wt%であって、見掛け密度が $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ である亜鉛合金粉末を用いた以外は実施例1と同様にして、単3形アルカリ電池を作製した。

【0049】

(比較例1)

負極合剤形成用のアルカリ電解液および注入用のアルカリ電解液として、酸化亜鉛を2.4wt%含有した36wt%水酸化カリウム水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、単3形アルカリ電池を作製した。このとき、電池系内の水分量の合計は、正極活物質1g当たり0.247gであった。

【0050】

(比較例2)

正極合剤形成用のアルカリ電解液として、酸化亜鉛を2.9wt%含有した42wt%水酸化カリウム水溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、単3形アルカリ電池を作製した。この電池において、電池組み立て前の正極合剤が含有する電解液の水酸化カリウム濃度は、二酸化マンガンの含有水分を考慮すると33.5wt%となり、水酸化カリウム量および水分量は、電解液を含めた前記合剤の重量に対して、それぞれ2.3wt%および4.4wt%となった。また、電池系内の水分量の合計は、正極活物質1g当たり0.270gであった。

【0051】

上記実施例2、比較例1および比較例2の電池各5個について、実施例1と同様にして、組み立てから3ヶ月経過後の正極合剤が含有している水分量と、正極合剤が含有するアルカリ電解液の水酸化カリウム濃度を求めた。これらの結果ならびに前記実施例1の電池の結果を、電池系内の水分量の合計（ただし、正極活物質1g当たりに換算）と合わせて表2に示した。

【0052】

なお、実施例3および実施例4の電池については、正極合剤が含有している水分量のみ測定したが、実施例1と同様の結果が得られたため表2には示さなかった。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	水分量 (w t %)	水酸化カリウム濃度 (w t %)	電池系内の水分量 (g / 正極活物質)
実施例 1	8. 9	3 8. 0	0. 2 6 1
実施例 2	9. 1	3 6. 9	0. 2 6 8
比較例 1	8. 2	4 0. 8	0. 2 4 7
比較例 2	8. 3	3 3. 3	0. 2 7 0

【 0 0 5 4 】

表 2 に示されるように、実施例 1 および 2 の電池は、正極合剤が含有している水分量が 8. 4 ~ 1 0 w t % の範囲となり、正極活物質の反応に十分な量の水分を正極合剤に含有させることができた。また、正極合剤に含有される電解液の水酸化カリウム濃度も、3 5 ~ 3 9. 5 w t % の望ましい範囲とすることができた。

【 0 0 5 5 】

次に、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 2 の各電池について、以下のようにして負荷特性、短絡時の電池温度および高温貯蔵特性の測定を行った。

【 0 0 5 6 】

負荷特性は、ベース放電電流を 0. 5 A とし、3 0 秒間隔で 2 A のパルス電流を 2 秒間流すパルス放電試験を行い、2 A のパルス電流が流れた時点の電圧が 1. 0 V 以下に低下するまでに要するパルス放電の回数により評価した。

【 0 0 5 7 】

短絡時の電池温度は、電池の外装缶側面の中央部にアルミニウム製のテープで熱伝対を固定し、電池を短絡させた後の外装缶表面温度を測定し、短絡後の最高到達温度で評価した。なお、実施例 2 および比較例 1 の電池については、外装缶表面温度だけでなく、短絡電流の時間変化も測定した。

【 0 0 5 8 】

高温貯蔵特性は、高温貯蔵における貯蔵前後の放電容量の変化を調べ、容量の

保持率で特性劣化の程度を評価した。すなわち、電池を 1 A の放電電流で放電させ、電池電圧が 0.9 V になるまでの放電容量を測定してこれを貯蔵前の放電容量とした。また、前記電池とは別の電池を 60℃ の恒温槽中に 20 日間保存し、取り出してから 1 日室温で冷却後、同じく 1 A の放電電流で放電させ、電池電圧が 0.9 V になるまでの放電容量を測定してこれを貯蔵後の放電容量とし、貯蔵前の放電容量に対する貯蔵後の放電容量の割合を求め、これを容量保持率として高温貯蔵特性の評価を行った。

【0059】

上記パルス放電の回数、外装缶表面の最高温度および容量保持率の測定結果を表 3 にまとめて示した。また、実施例 2 および比較例 1 の電池の外装缶表面温度と短絡電流の時間変化を、実施例 2 の電池については図 3 に、比較例 1 の電池については図 4 に示した。

【0060】

【表 3】

	パルス放電の回数 (回)	外装缶表面の 最高温度 (℃)	容量保持率 (%)
実施例 1	62	123	88
実施例 2	68	113	81
実施例 3	68	112	89
実施例 4	73	138	91
比較例 1	60	162	90
比較例 2	67	109	73

【0061】

本発明の実施例 1～4 の電池は、正極合剤の含有水分量を 8.4～10 wt % とすることにより、電池系内の水分量の合計を、正極活物質 1 g 当たり 0.23～0.275 g に低減したにもかかわらず、負荷特性が優れ、電池の短絡時の発熱が抑制され、高温貯蔵における特性劣化も少なかった。特に、亜鉛合金粉末中に 200 メッシュ以下の粉末を 6 wt % 含み、実施例 1 よりも微小粒子の割合が

多い実施例 3 の電池では、インジウム、ビスマスおよびアルミニウムの含有割合が最適化されることによって、過大な発熱による温度上昇や容量保持率の低下を招くことなく、実施例 1 の電池よりも負荷特性を向上させることができた。また、実施例 3 よりもさらに微小粒子の割合を増やした実施例 4 の電池では、電池の温度は多少上昇したものの、優れた高温貯蔵特性を維持しながら、負荷特性をさらに増加させることができた。

【0062】

一方、正極合剤の含有水分量が上記範囲に達しなかった比較例 1 および 2 の電池では、短絡時の発熱が大きく電池温度が大幅に上昇するか、あるいは高温貯蔵特性が劣化し、いずれも実用的な特性とならなかった。短絡時の温度上昇については、図 3 および図 4 に示すように、本発明の電池は短絡電流が短時間で減少するため発熱が少なく、電池の温度上昇が小さいが、比較例の電池では短絡電流の低下が遅く、発熱が大きくなって電池の温度が大幅に上昇したことがわかる。

【0063】

【発明の効果】

正極合剤の含有水分量を最適化することにより、電池系内の水分量の合計を低減することが可能となり、負荷特性に優れ、短絡時の安全性が高く、高温貯蔵特性に優れるアルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

封口体を内側から支える指示手段として負極端子板を利用したアルカリ電池の全体構造を示す断面図である。

【図 2】

従来のアルカリ電池の一般的な構造を示す断面図である。

【図 3】

本発明の実施例 2 のアルカリ電池を短絡させた際の、短絡電流および外装缶表面温度の変化を示すグラフである。

【図 4】

本発明の比較例 1 のアルカリ電池を短絡させた際の、短絡電流および外装缶表

面温度の変化を示すグラフである

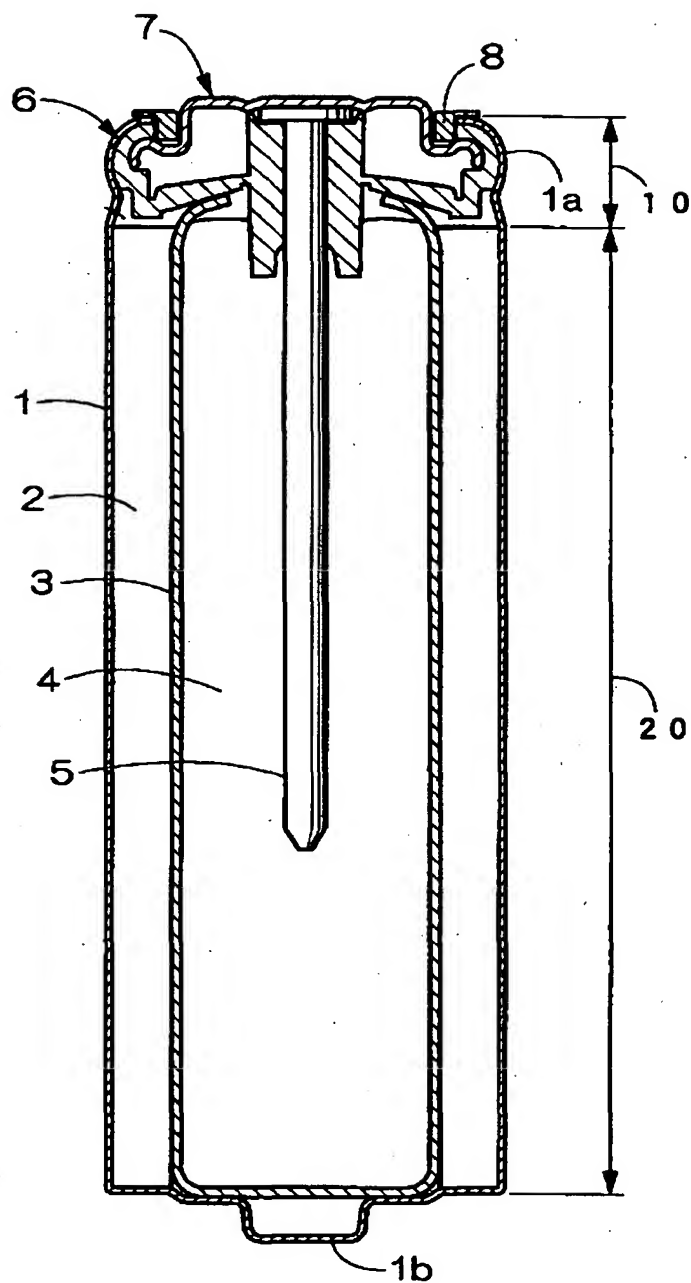
【符号の説明】

- 1 外装缶
- 1 a 外装缶の開口端部
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 負極集電棒
- 6 封口体
- 7、2 0 7 負極端子板
- 8 絶縁板
- 9 金属ワッシャ
- 1 0 封口部分
- 2 0 胴部分

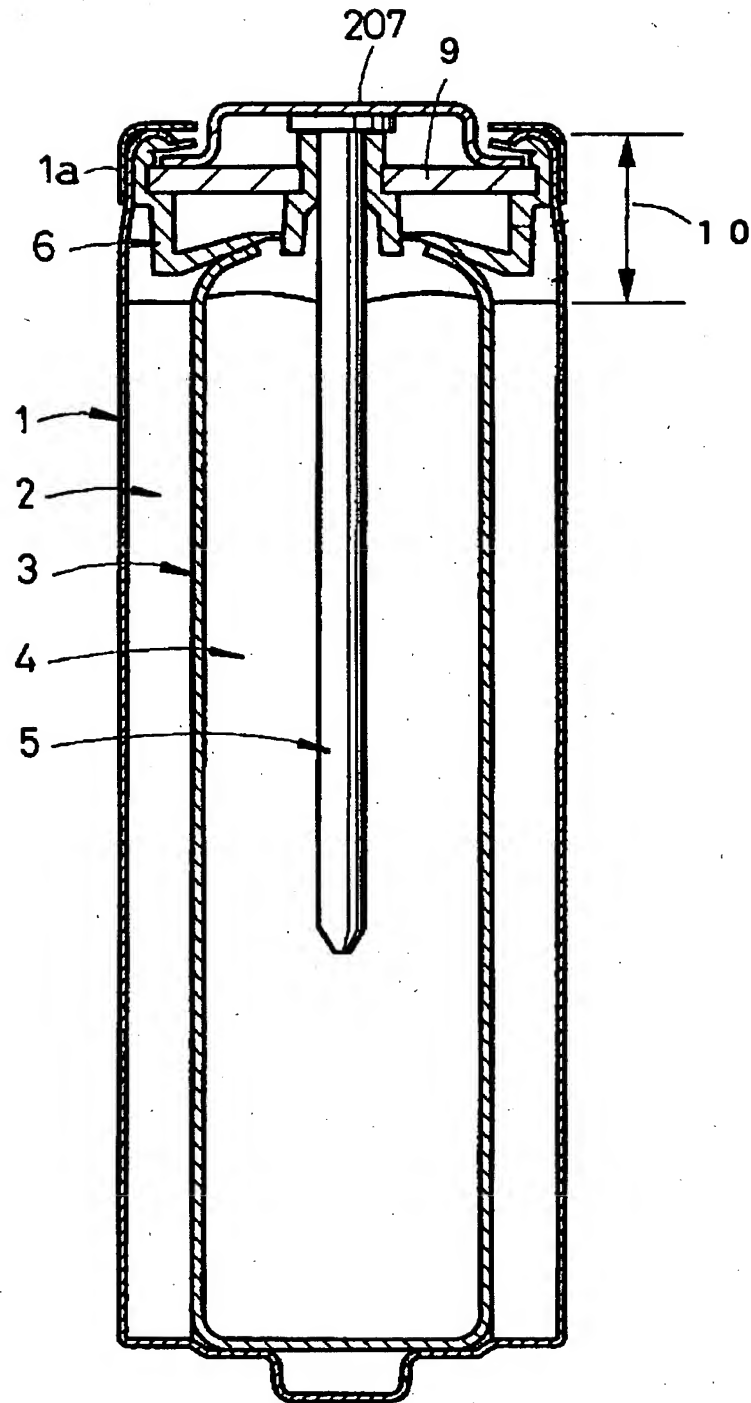
【書類名】

図面

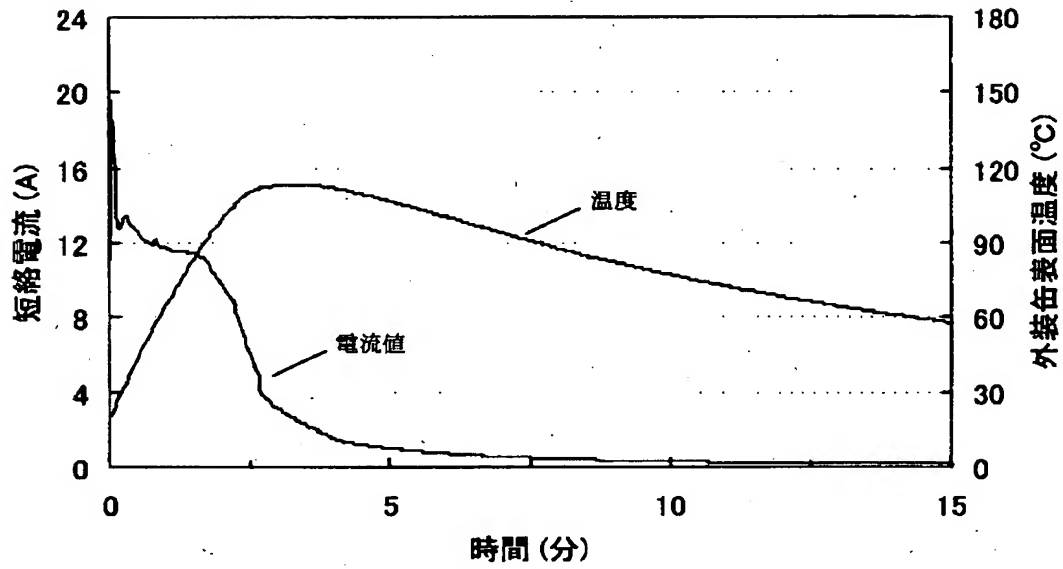
【図 1】



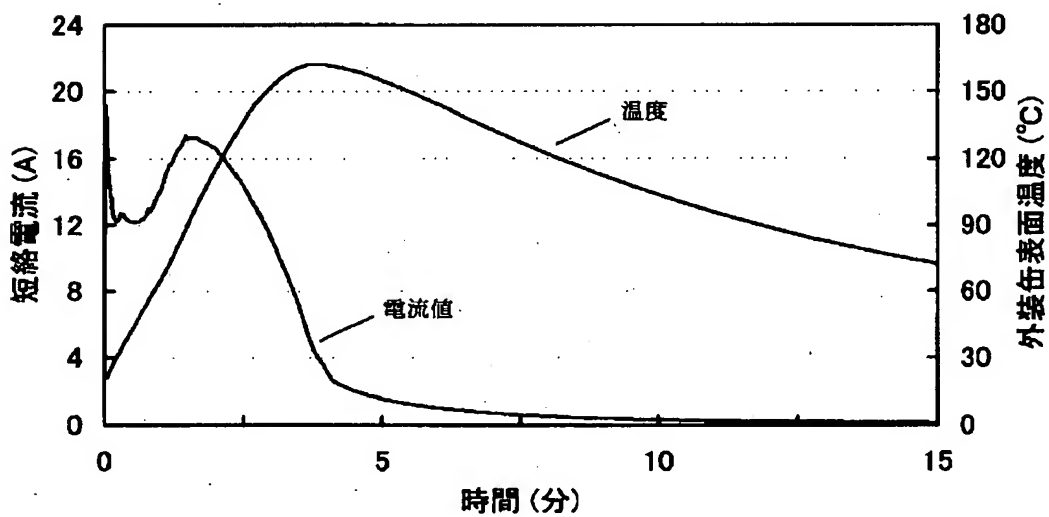
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負荷特性に優れ、短絡時の安全性が高く、高温貯蔵特性に優れるアルカリ電池およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 電池組み立てに使用する正極合剤の成形体中に、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 2.4～4 wt % の水酸化カリウムを含有させることにより、電池組み立て後の正極合剤が含有する水分量を、電解液を含めた正極合剤の重量に対して 8.4～10 wt % とする。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 2 - 3 1 2 3 5 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 2 3 5 3
受付番号	5 0 2 0 1 6 2 1 2 4 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月28日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005810]

1. 変更年月日	2002年 6月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
氏 名	日立マクセル株式会社